

УДК 628.345 : 541.183

С.А.СТАНИШЕВСКИЙ, канд. техн. наук, И.Н.ЧУБ

Харьковская национальная академия городского хозяйства

РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ НЕРАВНОВЕСНОЙ СОРБЦИИ

Для описания неравновесной сорбции в динамических условиях разработана математическая модель. Методом наименьших квадратов получено аналитическое выражение, наиболее адекватно описывающее эмпирическую зависимость.

Рост водопотребления в городах требует бережного отношения к водным ресурсам Украины. Для экономии пресной природной воды и снижения ее загрязнения необходимо использовать очищенную сточную воду в качестве источника промышленного водоснабжения.

Одним из наиболее эффективных и универсальных методов очистки и разделения сточных вод является сорбционный метод. Однако успешное внедрение его в промышленность зависит, в частности, от эффективности эксплуатируемых сорбционных установок, совершенствования действующих процессов и инженерных методов расчета. Разработка и совершенствование последних является важным фактором в организации надежной и эффективной работы сорбционных установок.

Анализ ранее проведенных исследований подтверждает, что разработка инженерных методов должна осуществляться на основе теоретической модели неравновесной динамики сорбции, позволяющей выявить влияние кинетики на работу сорбционной колонны. Однако известно, что разработка таких моделей сопряжена с определенными математическими трудностями [1]. Сложность неравновесных моделей в реализации не позволяет их широко использовать в инженерных расчетах. Поэтому необходимость в разработке простого и доступного способа учета кинетики для аппаратов с неподвижным слоем очевидна.

Для учета неравновесной сорбции в динамических условиях наиболее доступным и несложным в реализации является метод построения псевдоравновесной кривой. На основе этой кривой осуществляется расчет реальных ступеней противоточного аппарата, и определяются действительные неравновесные концентрации. Следует подчеркнуть, что псевдоравновесная кривая применяется для расчета противоточных аппаратов, а для аппаратов с неподвижным слоем данная методика в литературе отсутствует. Нами в предыдущих работах было предложено использовать указанную кривую для описания неравновесной сорбции в аппаратах с неподвижным слоем. В работе [2] обос-

нован способ расчета точек этой кривой (с помощью изотермы), и на ее основе предложен расчет степени насыщения зоны массопередачи, как наиболее эффективный по сравнению с существующим. Однако, для расчета неравновесных концентраций необходимо определить вид функциональной зависимости этой кривой.

Задача создания математической модели, описывающей неравновесную сорбцию в динамических условиях, будет заключаться в том, чтобы получить аналитическое выражение псевдоравновесной кривой, используя данные эксперимента, которое наиболее адекватно описывало бы эту кривую.

Для решения этой задачи используем метод наименьших квадратов (МНК) [3].

Процесс сорбции в неравновесных условиях изображается в виде зависимости между поглощенным количеством вещества в сорбенте и соответствующим содержанием его в растворе и описывается функциональной зависимостью $y = f(x)$. Для математического описания которой рекомендуются зависимости:

$$y = ax + b; \quad y = \frac{a}{x} + b; \quad y = (ax + b)^{\frac{1}{2}}; \quad y = (ax + b)^{-1};$$

$$y = be^{ax}; \quad y = ba^x; \quad y = bx^a; \quad y = a \ln x + b; \quad y = x(ax + b)^{-1}.$$

Критерием выбора эмпирической зависимости по заданным числовым данным, наилучшим образом описывающей исследуемую зависимость, служит максимальная величина эмпирического коэффициента корреляции r .

Вычисление коэффициента корреляции и параметров a , b производится с помощью метода наименьших квадратов [4]. В соответствии с этим методом рассматриваемые зависимости приводятся к линейному виду:

$$Y = AX + B. \quad (1)$$

Прямая (1) проходит через точку с координатами :

$$\bar{X} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N X_k; \quad \bar{Y} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N Y_k \quad (N - \text{число точек}), \quad (2)$$

при условии, что все заданные числа получены с одинаковой точностью. Прямая (1), проходящая через точку (\bar{X}, \bar{Y}) , записывается в виде:

$$Y - \bar{Y} = A(X - \bar{X}). \quad (3)$$

Параметры A и B вычисляются по формулам:

$$A = \frac{\overline{XY} - \overline{X}\overline{Y}}{\overline{X^2} - (\overline{X})^2}; \quad B = \overline{Y} - A\overline{X}, \quad (4)$$

где

$$\overline{X^2} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N X_k^2; \quad \overline{XY} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N X_k Y_k. \quad (5)$$

Эмпирический коэффициент корреляции r находится по формуле

$$r = \frac{1}{S_x S_y (N-1)} \sum_{k=1}^N (X_k - \overline{X})(Y_k - \overline{Y}), \quad (6)$$

где S_x, S_y – эмпирические дисперсии, определяемые из выражений:

$$S_x^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{k=1}^N (X_k - \overline{X})^2; \quad S_y^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{k=1}^N (Y_k - \overline{Y})^2. \quad (7)$$

Значимость коэффициента корреляции r проверяем по критерию Стьюдента:

$$t = \frac{r\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}, \quad t \leq t_{(v,p)}, \quad (8)$$

где $v = n - 2$, n – число пар экспериментальных точек; p – вероятность, с которой принимаем гипотезу.

$$\text{В данном случае } t = \frac{0,996\sqrt{36-2}}{\sqrt{1-0,996^2}} = 65; \quad t_{(34;0,05)} = 2,03.$$

Так как $65 > 2,03$, то с вероятностью 0,95 принимаем гипотезу о корреляции исследуемой связи между поглощенным количеством вещества в сорбенте и соответствующим содержанием его в растворе.

По приведенным к сопоставимому виду данным по способу наименьших квадратов с применением ПК вычислены коэффициенты для кривых, приведенных выше в общем виде, и определены коэффициенты корреляции. Наиболее высокое значение этого коэффициента $r = 0,996$ соответствует математической зависимости типа:

$$y = \frac{a_{\infty} kx}{1 + kx}, \quad (9)$$

где a_{∞} – предельная емкость сорбента, k – константа, зависящая от структуры сорбента и физико-химических свойств адсорбируемого ве-

щества; x – концентрация в жидкой фазе.

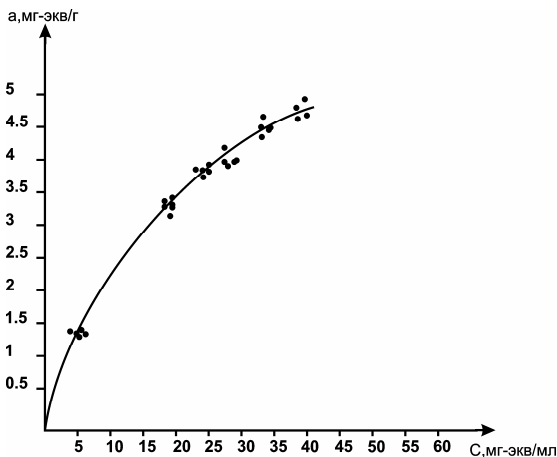
В результате вычислений получены значения коэффициентов: $a_{\infty} = 7,233$, $k = 0,0458$.

Для проверки правильности выбранной функциональной зависимости (9) (рассчитанных коэффициентов) была взята на кривой точка с координатами A (35; 4,5). Подставляя значение x в формулу (9), получим:

$$y = y = \frac{7,233 \times 0,0458 \times 35}{1 + 0,0458 \times 35} = 4,45,$$

что соответствует действительности.

На рисунке представлены экспериментальные точки и выбранная эмпирическая зависимость.



Графическое изображение полученной функциональной зависимости

Полученная функциональная зависимость применяется для прогноза формы выходной кривой и для расчета неравновесных концентраций в динамических условиях.

1. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М. и др. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении. – М.: Химия, 1983. – 288 с.

2. Чуб И.Н. Расчет сорбционных фильтров с неподвижным слоем для процессов водоподготовки // Сборник тезисов докладов участников I Всеукр. науч.–практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. – К.: НТУУ «КПІ» ВПІ ВПК «Політехніка», 2006. – С.134.

3. Айвазян С.А. и др. Прикладная статистика: Исследование зависимостей. – М.: Финансы и статистика, 1985. – 487 с.

4. Осыка В.Ф., Кравченко М.С., Станишевский С.А. Методы определения химического и вещественного состава донных осадков // Материалы симпозиума ученых стран-членов СЭВ на тему «Защита вод от загрязнений». – М.: Изд-во секретариата СЭВ, 1990. – С 9-19.

Получено 07.11.2006

УДК 693.54

С.В. НЕСТЕРЕНКО, И.И. ИГНАТОВ, канд. техн. наук

Харьковская национальная академия городского хозяйства

КОРРОЗИОННАЯ АКТИВНОСТЬ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НАКИПНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ТЕПЛООБМЕННОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Рассматривается коррозионная активность растворов кислот, которые используются для удаления накипных отложений теплообменного оборудования. Предлагается для снижения коррозионной активности растворов кислот использовать смесь уротропина и 3-формилизопертиоцианата.

Практика эксплуатации оборудования оборотных циклов водопотребления показывает, что оно подвергается «обрастанию» карбонатными отложениями, а также продуктами коррозии. Применяемые методы стабилизации не всегда обеспечивают безнакипный режим эксплуатации оборудования. Поэтому для надежной эксплуатации теплообменного оборудования и обеспечения высокой теплопроводности теплопередающих поверхностей необходимо проводить периодические очистки поверхностей теплообмена от накипных отложений.

Из существующих методов очистки оборудования от накипи и продуктов коррозии наиболее эффективным является химический, основанный на использовании водных растворов кислот или солей слабых оснований и сильных кислот, понижающих рН среды за счет гидролиза.

Выбор кислот и их концентрации определяется как составом карбонатных отложений, так и свойствами продуктов коррозии. При содержании в ржавчине высших оксидов металла или его гидроксидов, а также при включении в накипи больших количеств окисленного металла наиболее полное растворение наблюдается только в водных растворах сильных кислот.

По данным работы [1], закись железа хорошо растворяется во многих кислотах. Высшие окислы железа растворяются только в восстановительной среде при повышенных температурах. Удаление указанных окислов с поверхности оборудования происходит за счет восстановительного процесса на катодных участках.